

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-266704

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/00

G11B 7/24

(21)Application number : 06-087854

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.03.1994

(72)Inventor : TOMINAGA JUNJI  
SHIGETA NORIHIKO  
HARATANI SUSUMU  
INABA AKIRA

## (54) OPTICAL RECORDING METHOD AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a phase change type optical recording medium having good C/N and a good modulation degree and reducing the deterioration of them even when preserved under a high temp. condition.

CONSTITUTION: An optical recording medium containing a recording material consisting of A (Ag and/or Au), B (Sb and/or Bi) and C (Te and/or Se) is used to perform recording so that a recording mark becomes an amorphous or fine crystalline state and an unrecorded part becomes crystalline and the concn. difference of A calculated by subtracting the concn. of A in the recording mark from the concn. of A in the unrecorded part is 0.5atom% or more.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2999916

[Date of registration] 05.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-266704

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/00	L	9464-5D		
7/24	5 1 1	7215-5D		
		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	X
審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-87854

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 富永 淳二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 繁田 徳彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 原谷 進

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録方法および光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 C/Nおよび変調度が良好となり、しかも、高温条件下で保存した場合でもこれらの劣化が小さくなるように相変化型光記録媒体に記録を行なうと、この方法に用いる相変化型光記録媒体を提供する。

【構成】 A (A gおよび/またはA u)、B (S bおよび/またはB i) およびC (T eおよび/またはS e) を含む記録材料を含有する光記録媒体を用い、記録マークが非晶質または微結晶質となり、未記録部が結晶質となり、未記録部におけるA濃度から記録マークにおけるA濃度を減じたAの濃度差が0.5原子%以上となるように記録を行なう。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光記録媒体の記録層に光ビームを照射することにより記録マークを形成して情報の記録を行なう方法であって、

A (A は、Ag および/または Au である)、B (B は、Sb および/または Bi である) および C (C は、Te および/または Se である) を含む記録材料を含有する光記録媒体を用い、

記録マークが非晶質または微結晶質となり、未記録部が結晶質となり、未記録部における A 濃度から記録マークにおける A 濃度を減じた A の濃度差が 0.5 原子%以上となるように記録を行なうことを特徴とする光記録方法。

【請求項 2】 未記録部における A 濃度から記録マークにおける A 濃度を減じた A の濃度差が 5 原子%以下となるように記録を行なう請求項 1 の光記録方法。

【請求項 3】 記録材料中の A 含有率が 3.0~28 原子%である請求項 1 または 2 の光記録方法。

【請求項 4】 記録層の厚さが 100~500 Å である請求項 1~3 のいずれかの光記録方法。

【請求項 5】 光ビームに対する記録層の相対速度が 1.0~6.0 m/s である請求項 1~4 のいずれかの光記録方法。

【請求項 6】 未記録部が ABC<sub>2</sub> 相を含む請求項 1~5 のいずれかの光記録方法。

【請求項 7】 未記録部が B 相を含む請求項 6 の光記録方法。

【請求項 8】 記録材料が In を含み、未記録部が In-C 相を含む請求項 6 または 7 の光記録方法。

【請求項 9】 記録材料が、M (M は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、W および Mo から選択される少なくとも 1 種の元素である) を含む請求項 1~8 のいずれかの光記録方法。

【請求項 10】 記録材料が、



(上記式において a、b、c、d および e は原子比を表わし、

$$3.0 \leq a \leq 13.0,$$

$$4.5 \leq b \leq 87.0,$$

$$8.0 \leq c \leq 34.0,$$

$$2.0 \leq d \leq 8.0,$$

$$0 \leq e \leq 5.0,$$

$$a+b+c+d+e=100$$

である) で表わされる請求項 1~9 のいずれかの光記録方法。

【請求項 11】 記録材料の A 中の Ag の比率が 50 原子%以上である請求項 1~10 のいずれかの光記録方法。

【請求項 12】 記録材料の B 中の Sb の比率が 50 原子%以上である請求項 1~11 のいずれかの光記録方法。

法。

【請求項 13】 記録材料の C 中の Te の比率が 50 原子%以上である請求項 1~12 のいずれかの光記録方法。

【請求項 14】 請求項 1~13 のいずれかの光記録方法に用いられることを特徴とする光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ビーム照射による記録層の結晶状態の変化を利用して情報の記録を行なう方法と、この方法に用いる光記録媒体とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型の光記録媒体は、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させ、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出するものである。相変化型の光記録媒体は単一の光ビームによるオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【0003】 相変化型の光記録媒体には、結晶状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te 系材料が用いられることが多いが、最近、カルコパイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。

【0004】 カルコパイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコパイライト型化合物は、化学周期律表を用いると Ib-IIIb-VIb<sub>2</sub> や IIb-IVb-Vb<sub>2</sub> で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を 2 つ積み重ねた構造を有する。カルコパイライト型化合物は X 線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基礎的な特性は、例えば月刊フィジクス vol. 8, No. 8, 1987, pp-441 や、電気化学 vol. 56, No. 4, 1988, pp-228 などに記載されている。

【0005】 これらのカルコパイライト型化合物の中で特に AgInTe<sub>2</sub> は、Sb や Bi を用いて希釈することにより、線速度 7 m/s 前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている (特開平 3-240590 号公報、同 3-99884 号公報、同 3-82593 号公報、同 3-73384 号公報、同 4-151286 号公報等)。

【0006】 このようなカルコパイライト型化合物を用いた相変化型光記録媒体の他、特開平 4-267192 号公報や特開平 4-232779 号公報には、記録層が結晶化する際に AgSbTe<sub>2</sub> 相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

【0007】 相変化型の光記録媒体では、記録直後の C/N や変調度が良好なことは勿論、保存によりこれらの

特性が劣化しないことも重要である。しかし、記録マークが非晶質または微結晶質となる相変化型光記録媒体では、高温で保存したときに記録マークの結晶化が進んでしまい、C/Nおよび変調度が劣化しやすい。このため、信頼性の向上が課題となっている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、C/Nおよび変調度が良好となり、しかも、高温条件下で保存した場合でもこれらの劣化が小さくなるように相変化型光記録媒体に記録を行なう方法を提供することであり、本発明の他の目的は、このような記録を行なうことのできる相変化型光記録媒体を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(14)の構成により達成される。

(1) 光記録媒体の記録層に光ビームを照射することにより記録マークを形成して情報の記録を行なう方法であって、A (Aは、Agおよび/またはAuである)、B (Bは、Sbおよび/またはBiである) およびC (Cは、Teおよび/またはSeである) を含む記録材料を含有する光記録媒体を用い、記録マークが非晶質または微結晶質となり、未記録部が結晶質となり、未記録部におけるA濃度から記録マークにおけるA濃度を減じたAの濃度差が0.5原子%以上となるように記録を行なうことを特徴とする光記録方法。

(2) 未記録部におけるA濃度から記録マークにおけるA濃度を減じたAの濃度差が5原子%以下となるように記録を行なう上記(1)の光記録方法。

(3) 記録材料中のA含有率が3.0～28原子%である上記(1)または(2)の光記録方法。

(4) 記録層の厚さが100～500 Åである上記(1)～(3)のいずれかの光記録方法。

(5) 光ビームに対する記録層の相対速度が1.0～6.0m/sである上記(1)～(4)のいずれかの光記録方法。

(6) 未記録部がABC<sub>2</sub>相を含む上記(1)～(5)のいずれかの光記録方法。

(7) 未記録部がB相を含む上記(6)の光記録方法。

(8) 記録材料がInを含み、未記録部がIn-C相を含む上記(6)または(7)の光記録方法。

(9) 記録材料が、M (Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である) を含む上記(1)～(8)のいずれかの光記録方法。

(10) 記録材料が、



(上記式においてa、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

3.  $0 \leq a \leq 13.0$ 、

45.  $0 \leq b \leq 87.0$ 、

8.  $0 \leq c \leq 34.0$ 、

2.  $0 \leq d \leq 8.0$ 、

0  $\leq e \leq 5.0$ 、

$a + b + c + d + e = 100$

である)で表わされる上記(1)～(9)のいずれかの光記録方法。

(11) 記録材料のA中のAgの比率が50原子%以上である上記(1)～(10)のいずれかの光記録方法。

(12) 記録材料のB中のSbの比率が50原子%以上である上記(1)～(11)のいずれかの光記録方法。

(13) 記録材料のC中のTeの比率が50原子%以上である上記(1)～(12)のいずれかの光記録方法。

(14) 上記(1)～(13)のいずれかの光記録方法に用いられることを特徴とする光記録媒体。

#### 【0010】

【作用および効果】上記した相変化型光記録媒体では、スパッタ法などにより形成した非晶質状態の記録層を加熱して徐冷することにより、AgSbTe<sub>2</sub>結晶相やAgInTe<sub>2</sub>結晶相を析出させる。これを、通常、初期化と呼ぶ。初期化された記録層に記録用光ビームを照射すると、照射部は熔融し、光ビームが離れる際に急冷されて非晶質または微結晶質の記録マークが形成される。

【0011】このような相変化型光記録媒体を高温条件下に保存したときにC/Nや変調度が劣化するのは、非晶質または微結晶質の記録マークの結晶化が進むためと考えられる。

【0012】本発明では、記録マークのA含有率が未記録部のA含有率よりも0.5原子%以上低くなるように記録を行なう。このような記録マークを形成することにより、記録マークを構成する非晶質または微結晶質の安定性が向上し、高温保存による結晶化が抑えられ、C/Nや変調度の劣化が減少する。また、このようなAの濃度差が生じる記録では、繰り返し記録特性が向上する。すなわち、繰り返し記録を行なった場合のC/Nおよび変調度の劣化を抑えることができる。

【0013】未記録部のA濃度と記録マークのA濃度との差は、記録材料の熔融および急冷の際に熱移動方向に沿ってAが拡散するために生じると考えられる。記録マークを消去するときには、記録層が熔融しない程度の低パワーの消去用光ビームを照射するため、Aの拡散はほとんど生じない。しかし、消去により未記録部となった部位でも、A濃度は記録マークと同程度に低いままではなく、やはり記録マークよりも高くなる。これは、消去部近傍を熔融・冷却して記録マークを形成する際に、熔融部から消去部にAが拡散するためであると考えられる。

【0014】本発明では、記録後に上記のようなA濃度差が生じるように、記録層中のA含有率、記録時の媒体の線速度、記録層の厚さなどを制御する。

【0015】上記各公報に記載されている相変化型記録

媒体では、記録マークのAg濃度が未記録部のAg濃度よりも低くなる旨は記載されておらず、その示唆もない。

【0016】特開平3-240590号公報では、 $(AgInTe_2)_{1-a}Ma$  ( $M$ はSbおよび/またはBiであり、 $0.30 \leq a \leq 0.92$ )を主成分とし、 $AgInTe_2$ 相とM相との混相である記録層を有する情報記録媒体が提案されている。同公報では、レーザー書き込み感度の向上、消去感度の向上、記録-消去のくり返し性能向上、消去比の向上などを効果に挙げている。同公報には、記録マークの非晶質部においてAg濃度が減少する旨の記載はない。同公報の実施例では、本発明における好ましい条件と同様にAg含有率の低い記録層を用いている。例えば、 $(AgInTe_2)_{0.3}Sb_{0.7}$  (Ag 7.5原子%)、 $(AgInTe_2)_{0.1}Sb_{0.9}$  (Ag 2.5原子%)、 $(AgInTe_2)_{0.05}Sb_{0.95}$  (Ag 1.25原子%)である。しかし、記録時の線速度は7m/sと速く、記録層は1000Åと厚い。また、同公報には、記録層結晶化後に $AgSbTe_2$ 相、 $In-Te$ 相、Sb相等が生成したという記述もない。これらはいずれも本発明における好ましい条件範囲からはずれている。したがって、Ag含有率の低い記録層を用いた同公報の実施例において、記録後にAgの濃度差が生じているとは考えられない。

【0017】特開平4-151286号公報には、初期化(結晶化)後に $AgInTe_2$ 微結晶を含み、しかも、記録マーク部にも $AgInTe_2$ 微結晶を含む記録材料を用いた情報記録媒体が開示されている。同公報には、記録マーク部においてAg濃度が減少する旨の記載はない。同公報実施例における記録材料の組成は $(AgInTe_2)_{25}Sb_{75}$  (Ag 6.25原子%)であり、記録時の線速度は5.6m/sである。しかし、同公報実施例における記録層の厚さは1000Åと厚く、同公報には、 $AgSbTe_2$ 相、 $In-Te$ 相、Sb相等が生成したという記述もない。

【0018】特開平4-232779号公報には、Ag、In、Te、Sbを所定の比率で含む記録層を有する情報記録媒体が開示されている。同公報には、記録マークの非晶質部においてAg濃度が減少する旨の記載はない。同公報には、記録層のX線回折において $AgSbTe_2$ からの結晶性ピークが観察される旨の記述がある。また、同公報の実施例の記録層では、Ag含有率10原子%のものと8原子%のものとがあり、比較例では4原子%のものがある。しかし、同公報の実施例における記録時の線速度は7m/sと速く、記録層の厚さは1000Åと厚い。

【0019】特開平4-267192号公報には、Ag、Sb、Teを含む記録層を有し、この記録層が、記録時に一様なアモルファス相を形成し、消去時に $AgSbTe_2$ 相が相分離して結晶化する光情報記録媒体が開

示されている。同公報には、記録マーク部においてAg濃度が減少する旨の記載はない。同公報の実施例では、記録層に $(AgSbTe_2)_{(In_{1.5}Sb_{3.5}Te)}$ を用い、線速度7m/sで記録を行なっている。 $(AgSbTe_2)_{(In_{1.5}Sb_{3.5}Te)}$ 中のAg含有率は10原子%であるが、記録層の厚さは1000Åと厚い。

【0020】特開平5-185733号公報には、 $Ag-In-Te-Sb$ を含有する記録層を有する情報記録媒体が開示されている。同公報の実施例では、記録層に $Ag_{10}In_{10}Te_{20}Sb_{60}$ を用いているが、記録層の厚さは1000Åと厚く、記録時の線速度は7m/sと速い。

【0021】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0022】本発明で用いる光記録媒体は、A (Aは、Agおよび/またはAuである)、B (Bは、Sbおよび/またはBiである)およびC (Cは、Teおよび/またはSeである)を含む記録材料を含有する記録層を基板上に有し、光ビーム照射により記録層の結晶状態が変化して、記録マークの形成および消去がなされるものである。

【0023】この記録層において、記録マークは非晶質または微結晶質であり、未記録部は結晶質である。本発明では、記録マークのA濃度が未記録部のA濃度よりも低くなるように記録を行なう。記録マークは、記録用光ビーム照射により記録材料を溶融し、次いで急冷することにより形成される。未記録部と記録マークとのA濃度の差は、記録材料の溶融および急冷の際に熱移動方向に沿ってAが拡散するために生じると考えられる。Aの濃度差、すなわち、未記録部におけるA濃度から記録マークにおけるA濃度を減じた値は、0.5原子%以上、好ましくは0.8原子%以上とする。Aの濃度差が小さすぎると信頼性向上効果が不十分となり、保存時の記録マークの結晶化によりC/Nや変調度の劣化が大きくなる。また、Aの濃度差は、好ましくは5.0原子%以下、より好ましくは3.0原子%以下とする。Aの濃度差が大きすぎると、消去時の記録マーク結晶化過程において、A濃度が周囲の未記録部と同等にならない状態で記録マークが結晶化してしまう。このため、未記録部内に結晶転移速度の異なる領域が形成されてしまう。このような状態の未記録部に低線速度で記録した場合、ノイズが大きくなって十分なC/Nが得られない。

【0024】未記録部および記録マークにおけるA濃度は、電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)やX線マイクロアナリシスなどにより測定することができる。

【0025】記録材料中のA含有率は、好ましくは28.0原子%以下、より好ましくは13.0原子%以

下、さらに好ましくは10原子%以下、最も好ましくは9.0原子%以下である。記録材料中のA含有率が多すぎると、未記録部の結晶相中のAが飽和状態となるので、記録時に記録マーク形成領域からのA拡散が抑制され、上記したAの濃度差を実現することが困難となる。ただし、記録材料中のA含有率は、好ましくは3.0原子%以上、より好ましくは4.0原子%以上とする。記録材料中のA含有率が少なすぎると、記録マークの再結晶化が困難となり、繰返しオーバーライトが困難となる。

【0026】未記録部は、結晶相として $AgSbTe_2$ 相等の $ABC_2$ 相を含むことが好ましい。未記録部において $ABC_2$ 相が主体となるように記録材料の組成および記録条件を選択することにより、上記したようなAの濃度差を容易に実現することができる。また、未記録部には、 $ABC_2$ 相の他に、 $Sb$ 相等のB相が含まれることが好ましい。B相は結晶相である。未記録部がB相を含むように、記録材料の組成および記録条件を選択することにより、上記したようなAの濃度差を容易に実現することができる。

【0027】記録材料は、 $In$ を含むことが好ましい。 $In$ はCと結合し、未記録部において $In-Te$ 相等の $In-C$ 相として存在する。 $In-C$ 相は、 $In$ およびCを主体とする結晶相であり、実質的に $In:C$ は1:1であると考えられる。未記録部が $In-C$ 相を含むように記録材料の組成および記録条件を選択することにより、上記したようなAの濃度差を容易に実現することができる。

【0028】上記各相の存在は、透過型電子顕微鏡およびEPMAにより確認することができる。

【0029】記録材料は、元素Mを含むことが好ましい。元素Mは、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Mn$ 、 $W$ および $Mo$ から選択される少なくとも1種の元素である。元素Mは、 $ABC_2$ の結晶構造の変化を阻害することにより結晶転移速度（非晶質ないし微結晶が粗大結晶に成長する速度）を低下させると考えられる。元素Mの添加理由は以下のとおりである。記録用光ビームに対する記録層の相対線速度が遅い場合には、光ビームによる熱の影響が照射領域外にまで及ぶことになる。 $Ag-Sb-Te$ 系の記録材料を用いた相変化型光記録媒体では、光ビームにより加熱された領域が急速に冷却されて非晶質や微結晶状態となることにより信号が記録されるが、信号記録部が長い11T信号などの記録部では、線速度が遅いと照射終了領域が隣接する照射部の影響を受けて引き続き僅かに加熱されるため、冷却速度が遅くなって記録マークの非晶質化または微結晶質化が不十分となってしまふ。このため、良好なC/Nが得られなくなり、また、良好な繰返し記録特性も得られなくなる。元素Mは、結晶成長を阻害することにより結晶転移速度を低下させるため、相対線速度が遅い場合でも記録

マークの非晶質化または微結晶質化が容易となるので、良好なC/Nが得られ、変調度も高くなる。また、繰返し記録特性も向上する。なお、結晶転移速度低下効果は、元素Mのうち $Ti$ および $V$ 、特に $Ti$ が高い。また、高温・高湿などの悪条件下での信頼性を向上させる効果は、 $V$ および $Ti$ が良好であり、特に $V$ は信頼性向上効果が極めて高い。従って、 $Ti$ および $V$ の1種以上、特に $V$ がM全体の80原子%以上、特に100原子%を占めることが好ましい。

【0030】本発明では、具体的には、

式  $A_a B_b C_c In_d Me_e$

で表わされる組成の記録材料を用いることが好ましい。上記式において、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $e$ は原子比を表わし、

3.  $0 \leq a \leq 13.0$ 、

45.  $0 \leq b \leq 87.0$ 、

8.  $0 \leq c \leq 34.0$ 、

2.  $0 \leq d \leq 8.0$ 、

0  $\leq e \leq 5.0$

であり、好ましくは、

4.  $0 \leq a \leq 10.0$ 、

54.  $0 \leq b \leq 82.0$ 、

11.  $0 \leq c \leq 30.0$ 、

3.  $0 \leq d \leq 6.0$ 、

0.5  $\leq e \leq 5.0$

であり、さらに好ましくは、

4.  $0 \leq a \leq 9.0$

であって、

$a+b+c+d+e=100$

である。

【0031】上記式における $a$ の限定理由は、上述したA含有率範囲を限定した理由と同じである。

【0032】上記式において $b$ が小さすぎると、未記録部におけるB相の割合が減少し、相変化に伴う反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなって消去が困難となる。 $b$ が大きすぎると、相変化に伴う反射率差が小さくなって変調度が小さくなり、また、結晶転移速度が速くなりすぎて、低線速度での記録が難しくなる。

【0033】上記式において $c$ が小さすぎると、 $ABC_2$ 相を形成するためのCが不足し、 $ABC_2$ 相の割合が減少してしまふ。このためAが過剰となって、A相や他の $ABC_2$ 相以外の相を構成することになる。このため、記録時にAが記録マークから未記録部にほとんど拡散しないか、あるいは逆にAが記録マーク中に拡散してしまい、信頼性向上が実現しないか、信頼性はかえって低下する。 $c$ が大きすぎると、 $ABC_2$ 相と $In-C$ 相とを形成した後でもCが過剰となって、C相が形成される。C相は結晶転移速度を低下させるため、消去が困難となる。

【0034】上記式において $d$ が小さすぎると、 $I_{n-C}$ 相の割合が減少して $C$ 相の割合が増加するため、結晶転移速度が遅くなりすぎ、消去が困難となる。また、 $I_{n-C}$ 相が減少し $ABC_2$ 相の結晶粒の成長を阻害するため、繰り返し記録特性が低下してしまう。 $d$ が大きすぎると、過剰の $I_n$ が $B$ と結合して $I_{n-B}$ 相を形成し、この相が未記録部の反射率を低下させるため、変調度が減少してしまう。また、 $I_{n-B}$ 相は結晶転移速度が比較的速く、これが結晶化の際の核となるので、 $ABC_2$ 相の結晶転移速度が速くなりすぎる。

【0035】上記式において、 $e$ が小さすぎると、結晶転移速度が遅くなりすぎるので、遅い線速度で信号長の長い11T信号などを記録する際に良好な $C/N$ が得られなくなり、繰り返し記録特性も不良となる。 $e$ が大きすぎると、相変化に伴う反射率変化が小さくなって十分な変調度が得られなくなる。

【0036】 $A$ としては $A_g$ が好ましく、好ましくは $A$ 中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上を $A_g$ とし、さらに好ましくは $A_g$ だけを用いる。 $A$ 中の $A_u$ 比率が高すぎると結晶転移速度が遅くなりすぎ、1.2~2.8m/s程度の遅い線速度では十分な変調度および $C/N$ が確保できなくなる。

【0037】 $B$ としては $S_b$ が好ましく、好ましくは $B$ 中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上を $S_b$ とし、さらに好ましくは $S_b$ だけを用いる。 $B$ 中の $B_i$ 比率が高すぎると記録層の吸収係数が増加して光の干渉効果が減少し、このため結晶-非晶質間の反射率差が小さくなって高 $C/N$ が得られなくなる。

【0038】 $C$ としては $T_e$ が好ましく、好ましくは $C$ 中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上を $T_e$ とし、さらに好ましくは $T_e$ だけを用いる。 $C$ 中の $S_e$ 比率が高すぎると結晶転移速度が遅くなりすぎ、十分な消去率が得られなくなる。

【0039】記録層中には、上記した記録材料に加え、例えば、微量不純物として、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Fe$ 、 $O$ 、 $N$ 、 $C$ 等の他の元素が含まれていてもよいが、これらの元素の合計含有量は0.05原子%以下であることが好ましい。

【0040】記録層を、記録材料と誘電体材料とが混合している構成とすれば、非晶質ないし微結晶のときの反射率が著しく低下して変調度が著しく向上する。これは、記録材料と誘電体材料との混合記録層では、厚くした場合でも光吸収量の低下を防ぐことができるためである。記録材料は、屈折率 $n$ が4~6程度（非晶質状態が4、結晶状態が6）、吸収係数 $k$ が2.2~3.3程度（非晶質状態が2.2、結晶状態が3.3）であり、誘電体は比較的高屈折率のもので $n$ が1.8~2.5程度である。誘電体材料は記録材料中に分散していると考えられる。このような記録層では、屈折率 $n$ は混合比率に応じて低下するが、吸収係数 $k$ は急激に低下するので、

記録層の単位厚さ当たりの光吸収率が著しく低下する。このため記録層を厚くすることができ、これにより戻り光の位相差効果が拡大されて、結晶時と微結晶または非晶質時との反射率差が拡大し、十分大きな変調度が得られる。

【0041】記録材料に加えて誘電体材料を記録層中に含有する構成とする場合、記録層中に含有される誘電体材料は特に限定されず、例えば、 $SiO_2$ 等の酸化ケイ素や $Si_3N_4$ 等の窒化ケイ素、 $ZnS$ 等の硫化亜鉛、あるいはこれらの混合物など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、 $La$ 、 $Si$ 、 $O$ および $N$ を含有する所謂 $LaSiON$ や、 $Si$ 、 $Al$ 、 $O$ および $N$ を含有する所謂 $SiAlON$ 、あるいは $Y$ を含有する $SiAlON$ 等も好ましく用いることができる。これらの中では、例えば波長400~850nmの範囲での屈折率が1.4以上であるものが好ましく、特に屈折率が2以上であるものが好ましい。なお、上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780nmや、次世代の記録波長として実用化が進められている680nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。使用する誘電体材料は、具体的には $ZnS$ と $SiO_2$ との混合物、 $ZnS$ と $Si_3N_4$ との混合物、 $ZnS$ と $Ta_2O_5$ との混合物などが好ましい。記録層中における各材料の含有比率は、記録材料/(記録材料+誘電体材料)が好ましくは50体積%以上、より好ましくは60~80体積%である。記録材料の比率が高過ぎると、記録層の吸収係数が大きくなって記録層を厚くすることができず、十分な干渉効果が得られなくなって高変調度が得られない。また、記録材料の比率が低すぎると、記録層の吸収係数が小さくなりすぎて相変化による反射率差が小さくなり、変調度が低下してしまう。

【0042】なお、記録材料の吸収係数 $k$ は、結晶状態のときが3.3程度、微結晶ないし非晶質のときが2.2程度であり、記録材料/誘電体材料=3/1の混合記録層では、結晶状態のときが1.2程度、微結晶ないし非晶質のときが0.6程度である。

【0043】記録層の厚さは、好ましくは100~500Å、より好ましくは150~300Åとする。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴う反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録マーク形成時に記録層の厚さ方向へ $A$ が多量に拡散し、記録層面内方向へ拡散する $A$ の比率が小さくなってしまいうため、記録層面内方向における上述した $A$ の濃度差を本発明範囲内とすることが難しくなる。

【0044】記録層の形成方法は特に限定されず、スパッタ法や蒸着法などから適宜選択すればよいが、記録材料と誘電体材料とを含有する記録層は、ターゲットを複数個用いる多元スパッタ法により形成することが好ましい。この場合、通常、記録材料のターゲットと誘電体材



料のターゲットとを用いる。そして、これらのターゲットを基板に対向するように並べ、各ターゲットに対して基板を相対的に回転させながらスパッタを行なう。このとき、基板のターゲットに対する相対回転速度は1~10rpmとすることが好ましい。回転速度が低すぎると記録層内での両材料の分散が不均一となる。また、回転速度が高すぎると、分散度がよくなりすぎて結晶化の際の結晶成長が阻害されてしまう。なお、このような方法に限らず、記録材料と誘電体材料との複合ターゲットを用いてもよい。スパッタ法を用いて形成された記録層中では、通常、記録材料中に誘電体材料の粒子が分散した構造となつていてと考えられる。

【0045】本発明の光記録媒体の構成例を図1に示す。同図において光記録媒体1は、基板2上に下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。

【0046】この構成の光記録媒体では基板2を通して記録層4に光ビームが照射されるので、基板2は、用いる光ビームに対して実質的に透明である材質、例えば、樹脂やガラスなどから構成することが好ましい。これらのうち、取り扱いが容易で安価であることから、基板の材質としては樹脂が好ましい。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂を用いればよい。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、厚さは0.5~3mm程度、直径は50~360mm程度である。基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グループ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0047】上述したAの濃度差は、記録トラック方向におけるものであるが、記録時には記録層面内のトラック方向に垂直な方向にもAが拡散する。基板にグループを設ける場合、グループ深さを好ましくは200~1000Å、より好ましくは300~600Åとし、グループ幅を好ましくは0.8~1.8μm、より好ましくは1.0~1.6μmとすることにより、上記したようなAの濃度差を設けることが容易となる。なお、好ましいグループ寸法は、記録波長に依存する。上記範囲は記録波長780nmのときのものであり、記録波長がλのときには、上記した各数値にλ/780を乗じればよい。

【0048】下部誘電体層3は、記録層の酸化を防ぎ、また、記録時に記録層から基板に伝わる熱を遮断して基板を保護する。上部誘電体層5は、記録層を保護すると共に、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により放出するために設けられる。各誘電体層に用いる誘電体は特に限定されず、例えば、記録層中に含まれ得る誘電体材料として挙げたものから適宜選択すればよいが、好ましくは前述した比較的高屈折率のものを用いる。下部誘電体層3の厚さは、好ましくは500~3000Å、より好ましくは1000~2500Åとする。下部誘電体層を

このような厚さとすることにより、記録に際しての基板損傷を効果的に防ぐことができ、しかも変調度も高くなる。上部誘電体層5の厚さは、好ましくは100~300Å、より好ましくは150~200Åとする。上部誘電体層をこのような厚さとすることにより冷却速度が速くなるので、記録マークのエッジが明瞭となってジッターが低くなる。また、このような厚さとすることにより、変調度を高くすることができる。

【0049】なお、例えば後述するように、下部誘電体層3および/または上部誘電体層5を、組成の異なる2層以上の誘電体層から構成してもよい。

【0050】各誘電体層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0051】反射層6の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、300~1500Åとすることが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えても反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0052】保護層7は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1~100μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0053】本発明の光記録媒体において、高反射率を得てCD規格に対応した再生を可能とするためには、下部誘電体層が屈折率の異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1つ含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する構成とすることが好ましい。この構成における好ましい例を図2に示す。図2において光記録媒体1は、基板2上に高屈折率層31、低屈折率層32、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。この構成では、高屈折率層31および低屈折率層32が上記積層体となる。

【0054】高屈折率層31を構成する誘電体材料は、上記した記録層に含有させることが好ましい誘電体材料と同様に比較的高屈折率のもの、例えば、波長400~850nmでの屈折率が2以上であるものが好ましい。

【0055】低屈折率層32を構成する誘電体材料は、比較的低屈折率のもの、例えば、波長400~850nmでの屈折率が2未満のものが好ましい。このような誘電体材料としては、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、LiF<sub>2</sub>やこれらの混合物などが好ましい。なお、このような積層体を2以上重ねればさらに反射率が向上するが、

積層体数が多すぎると変調度の低下が著しくなるため、積層体の数は1~2とすることが好ましい。

【0056】高屈折率層31の厚さは500~1500 Åとすることが好ましく、低屈折率層32の厚さは300~1500 Åとすることが好ましい。また、積層体を2つ設ける場合には、基板側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750~900 Å、より好ましくは800~850 Å、低屈折率層が好ましくは400~500 Åであり、記録層側の積層体では、高屈折率層が好ましくは750~900 Å、より好ましくは800~850 Å、低屈折率層が好ましくは1000~1400 Å、より好ましくは1200~1300 Åである。

【0057】基板2、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7については、図1に示す構成例と同様であるが、記録層4の厚さは、記録材料単独から構成される場合には150~500 Å、さらに誘電体材料が含まれる場合には200~1000 Åとすることが好ましい。

【0058】本発明の光記録媒体では、記録および再生は以下のようにして行なわれる。

【0059】本発明の光記録媒体は、初期化された状態では記録層全面が結晶化している。結晶化状態の記録層に記録用光ビーム（レーザー光ビーム）を照射することにより、照射部位は熔融する。そして、記録用光ビーム通過後に前記部位の温度は急速に下がるので、前記部位は実質的に非晶質化ないし微結晶化して記録マークとなる。

【0060】一方、記録情報を書き換えるときには、新たに記録マークとする部位で記録用光ビームを照射し、その他の部位では消去用光ビームを連続的に照射する。消去用光ビームの照射部位の温度は上昇するが、消去用光ビームは記録用光ビームに比べ低パワーなので到達温度は相対的に低く記録層の融点を超えない温度である。しかし、消去用光ビームの照射領域は広いので、蓄熱効果により温度勾配がなだらかになって冷却速度が上記結晶転移速度より遅くなり、結晶質が形成される。記録マークは記録用光ビームの照射によって一旦熔融するが、このときの熱は反射層方面に急速に拡散してしまうため、非晶質ないし微結晶状態を維持できる。従って、書き換えの際には、照射前の状態が結晶質であっても非晶質ないし微結晶であっても、記録用光ビーム照射部位は全て非晶質ないし微結晶の記録マークとなり、また、消去用光ビーム照射部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。なお、このようなオーバーライト記録において、単一の光ビームを変調することにより、記録用光ビームと消去用光ビームとを照射することが可能である。

【0061】記録用光ビームは、パルス状に照射することが好ましい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録マークでの蓄熱が抑制され、記録

マーク後端部の膨れ（ティアドロップ現象）を抑えることができるので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。

【0062】なお、記録層が誘電体材料を含有する場合でも、光ビーム照射による記録材料の変化は上記したとおりである。

【0063】記録用光ビームのパワー $P_W$ 、消去用光ビームのパワー $P_E$ の具体的値は実験的に決定することができるが、 $P_W$ および $P_E$ それぞれの好ましい範囲は以下ようになる。図1の構成において記録層が記録材料単独または誘電体材料を含むとき、 $P_W$ は12 mW以上、 $P_E$ は4~9 mWである。図2の構成において記録層が記録材料単独からなるとき、 $P_W$ は30 mW以上、 $P_E$ は18~25 mWである。図2の構成において記録層が誘電体材料を含むとき、 $P_W$ は30 mW以上、 $P_E$ は20 mW以上である。

【0064】再生用光ビームは、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーの光ビームである。

【0065】なお、非晶質ないし微結晶質からなる記録マークは、結晶質の未記録部に比べ反射率が低くなる。

【0066】本発明の光記録媒体への記録に際し、記録用光ビームに対する記録層の相対速度（相対線速度）は、好ましくは1.0~6.0 m/s、より好ましくは1.2~5.2 m/sとする。相対速度が高すぎると、記録時の記録層の冷却速度が速くなりすぎてAの拡散が不十分となり、上記したAの濃度差を設けることが困難となる。

【0067】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0068】射出成形によりグループを同時形成した直径13.3 mm、厚さ1.2 mmのディスク状ポリカーボネート基板2の表面に、下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を形成し、図1の構成を有する光記録ディスクサンプルNo. 1とした。グループは、幅0.6  $\mu$ m、深さ400 Å、ピッチ1.6  $\mu$ mとした。

【0069】下部誘電体層3は、ZnSおよびSiO<sub>2</sub>をターゲットとしてスパッタ法により形成した。SiO<sub>2</sub>/(ZnS+SiO<sub>2</sub>)は15モル%とした。下部誘電体層の波長780 nmにおける屈折率は、2.33であった。下部誘電体層3の厚さは1700 Åとした。

【0070】記録層4は2.2 W/cm<sup>2</sup>のパワーでRFスパッタにより形成した。スパッタターゲットには、Sbターゲットの表面にAg、In、TeおよびVの各チップを貼ったものを用いた。ICPにより測定した記録層4の組成（原子比）は、Ag9.0 Sb59.5 Te27.0 In4.0 V0.5であった。記録層4の厚さは170 Åとした。

【0071】上部誘電体層5は、下部誘電体層3と同様

にして形成した。上部誘電体層5の厚さは170 Åとした。

【0072】反射層6はAuをターゲットに用いてスパッタ法により形成し、厚さは1000 Åとした。保護層7は、紫外線硬化型樹脂をスピコート法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは5 μmであった。

【0073】サンプルに7.0 mWのレーザー光を照射して、記録層を初期化（結晶化）した。

【0074】初期化後のサンプルNo. 1を線速度2.8 m/sで回転させながら、393 kHzの信号（11 T信号）を記録し、その再生信号のC/Nを測定した。また、記録部の反射率を測定し、変調度{（未記録部の反射率－記録部の反射率）／未記録部の反射率}を算出した。この結果、サンプルNo. 1のC/Nは62 dBであり、変調度は72%であった。

【0075】また、初期化後のサンプルNo. 1を線速度2.8 m/sで回転させながら、周波数1440 kHzの信号でオーバーライトを行ない、消去率（記録後のC/N－消去用光ビーム照射後のC/N）を求めた。この結果、サンプルNo. 1の消去率は、33 dBであった。

【0076】また、初期化後のサンプルNo. 1を線速度2.8 m/sで回転させながら、393 kHzの信号を連続して記録し、C/Nが45 dBまで低下するまでの記録回数および変調度が60%まで低下するまでの記録回数を測定し、繰り返し記録特性を調べた。この結果、C/Nについては5000回以上であり、変調度については5000回以上であった。

【0077】なお、記録用光ビームのパワー $P_W$ が12 mW付近でC/Nが頭打ちとなったため、上記各測定における $P_W$ は14.0 mWとした。また、消去用光ビームのパワー $P_E$ は6.0 mW、再生用光ビームのパワーは1.0 mWとした。これらの光ビームの波長は、780 nmとした。

【0078】次に、C/N測定のために記録を行なったサンプルNo. 1の反射層を剥離した後、フッ酸に浸漬して下部誘電体層および上部誘電体層を溶解除去し、記録層だけをフッ酸中から回収した。この記録層を、透過型電子顕微鏡、EPMAおよびX線マイクロアナリシスにより解析し、記録マークの組織構造および組成と、トラック方向において記録マークに隣接する未記録部の組織構造および組成とを調べた。記録マークは非晶質であり、未記録部の結晶質は、AgSbTe<sub>2</sub>相、Sb相およびInTe相の混相であった。記録マークでの最大Ag濃度は7.0原子%、未記録部での最大Ag濃度は9.0原子%であり、Agの濃度差は2.0原子%であった。記録マーク中央付近の組成は

Ag7.0 Sb57.5 Te31.0 In4.0 V0.5

であり、記録マークにおいてAgが選択的に減少していることが確認された。

【0079】また、C/N測定のために記録を行なったサンプルNo. 1を80℃・80%RHの環境下で保存し、500時間保存後にC/Nおよび変調度を測定したところ、保存前と同一であった。そして、上記と同様にして記録層だけを回収して透過型電子顕微鏡で解析したところ、記録マークの非晶質相に変化は認められなかった。

【0080】＜線速度による比較＞サンプルNo. 1を用い、記録時の線速度を7 m/sとしたときの記録特性およびAgの濃度差を測定した。この結果、C/Nは62 dB、変調度は76%であり、線速度が遅いときに比べC/Nは同等、変調度はやや高くなった。しかし、消去率が21 dBと著しく低下し、このため、繰り返し記録特性が、C/Nについては200回、変調度については100回となり、著しく低下した。Agの濃度差は、0.4原子%であり、本発明範囲を外れていた。そして、80℃・80%RHの環境下で500時間保存後には、C/Nが37 dB、変調度が51%まで低下していた。保存後には、記録マークの非晶質相の一部が結晶化しており、AgSbTe<sub>2</sub>相およびInTe相の析出がみられた。

【0081】＜記録層厚さによる比較＞記録層の厚さを1000 Åとした以外はサンプルNo. 1と同様にして、光記録ディスクサンプルNo. 2を作製した。このサンプルについても、サンプルNo. 1と同様な測定および解析を行なった。記録時の線速度は2.8 m/sとした。この結果、C/Nは58 dB、変調度は68%であり、記録層が薄いサンプルNo. 1よりも低くなった。また、繰り返し記録特性は、C/Nについては150回、変調度については80回であり、繰り返し特性も低くなった。Agの濃度差は、0.3原子%であり、本発明範囲を外れていた。そして、80℃・80%RHの環境下で500時間保存後には、C/Nが33 dB、変調度が44%まで低下していた。保存後には、記録マークの非晶質相の一部が結晶化していた。

【0082】＜記録層のAg含有率による比較＞記録層の組成を

Ag15.0 Sb52.5 Te28.0 In4.0 V0.5

とした以外はサンプルNo. 1と同様にして、光記録ディスクサンプルNo. 3を作製した。このサンプルについても、サンプルNo. 1と同様な測定および解析を行なった。記録時の線速度は2.8 m/sとした。この結果、C/Nは60 dB、変調度は69%であり、記録層のAg含有率が低いサンプルNo. 1よりも低くなった。また、繰り返し記録特性は、C/Nについては2000回、変調度については3000回であり、繰り返し特性も低くなった。Agの濃度差は、0.3原子%であり、本発明範囲を外れていた。そして、80℃・80%RHの環境下で500時間保存後には、C/Nが39 dB、変調度が51%まで低下していた。保存後には、記録マーク

の非晶質相の一部が結晶化していた。

【0083】なお、上記各サンプルにおいて、記録層のSbの少なくとも一部をBiに替えた場合でも、同等の特性が得られたが、Bi置換量がSbの80原子%を超えると、記録層の吸収係数が高くなって光学的に取り得る結晶-非晶質間の反射率差が小さくなり、変調度が減少してしまった。

【0084】上記各サンプルにおいて、Vの少なくとも一部をTiに替えた場合でも、同等の特性が得られた。また、Vの少なくとも一部を、Zr、Hf、Nb、Ta、Mn、WおよびMoの1種以上に替えた場合にも、本発明の効果が認められた。また、Agの少なくとも一部をAuに替えた場合は、Ag単独に比べ結晶化速度が若干速くなったが、Vの添加量を増加することによってAg単独と同等の結果が得られた。

【0085】上記各サンプルにおいて、記録層にVを添加しなかった場合、C/Nおよび変調度が低くなり、また、保存後の特性も低くなったが、Agの濃度差に依存

した記録特性および信頼性の違いは同様であった。

【0086】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

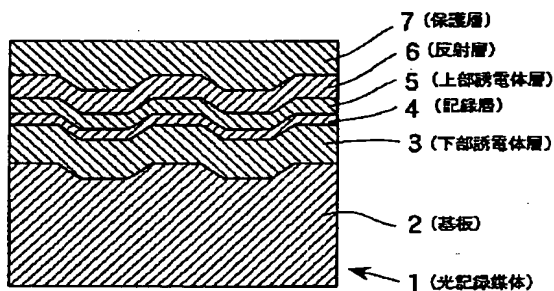
【図1】本発明に用いる光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図2】本発明に用いる光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

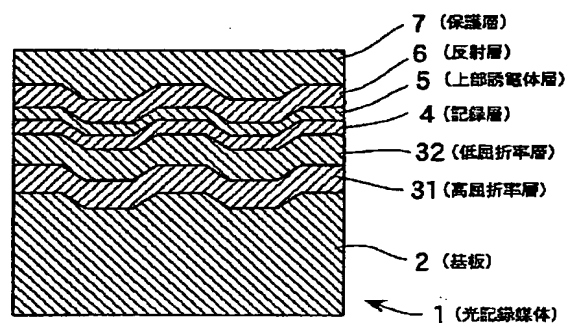
#### 【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 下部誘電体層
- 31 高屈折率層
- 32 低屈折率層
- 4 記録層
- 5 上部誘電体層
- 6 反射層
- 7 保護層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内